

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013135869/04, 30.07.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.07.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.07.2013

(45) Опубликовано: 27.10.2014 Бюл. № 30

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: YALI QIAO ET AL, Tetrahedron, vol.
67(19), 2011, pp.3395-3405. US 2008/0105865
A1, 08.05.2008. WO 2011138935 A1, 10.11.2011.
RU 2419648 C2, 27.05.2011

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
центр интеллектуальной собственности, Маркс
Т.В.

(72) Автор(ы):

Копчук Дмитрий Сергеевич (RU),
Зырянов Григорий Васильевич (RU),
Ковалев Игорь Сергеевич (RU),
Тания Ольга Сергеевна (RU),
Чупахин Олег Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)

(54) СПОСОБ СИНТЕЗА 5,5'-(2,3,7,8-БИС-(9Н,10Н-АНТРАЦЕН-9,10-ДИИЛ)ПИРЕН-1,6-ДИИЛ)БИС(2-ДОДЕЦИЛТИОФЕНА) - МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения 5,5'-(2,3,7,8-бис-(9Н,10Н-антрацен-9,10-диил)пирен-1,6-диил)бис(2-додецилтиофена), который включает взаимодействие 1,6-дибромпирена с 2-додецил-5-трибутилстаннилтиофеном по методу Стилле с получением первого полупродукта 1,6-бис(5-додецилтиофен-2-ил)пирена, бромирование последнего с получением второго полупродукта 5,5'-(3,8-дибромпирен-1,6-диил)бис(2-додецилтиофена), последующее его нагревание с антраценом и амидом натрия в атмосфере аргона. Технический результат: разработан новый способ

синтеза производного гексазамещенного пирена с использованием реакции кросс-сочетания по Стилле и высокореакционных ариновых интермедиатов, что в конечном итоге приводит к синтетической доступности производных гексазамещенного пирена, которые могут найти применение в научно-исследовательских лабораториях, а также в быту и сельском хозяйстве в качестве мономолекулярного оптического сенсора для обнаружения нитроароматических соединений. 2 ил, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 532 164** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C07D 409/10 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2013135869/04, 30.07.2013**

(24) Effective date for property rights:
30.07.2013

Priority:

(22) Date of filing: **30.07.2013**

(45) Date of publication: **27.10.2014** Bull. № **30**

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, tsentr
intelektual'noj sobstvennosti, Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Kopchuk Dmitrij Sergeevich (RU),
Zyrjanov Grigorij Vasil'evich (RU),
Kovalev Igor' Sergeevich (RU),
Tanija Ol'ga Sergeevna (RU),
Chupakhin Oleg Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)**

(54) **METHOD FOR SYNTHESIS OF 5,5'-(2,3,7,8-BIS-(9H,10H-ANTHRACENE-9,10-DIYL)PYRENE-1,6-DIYL) BIS(2-DODECYLTHIOPHENE) - MONOMOLECULAR OPTICAL SENSOR FOR DETECTING NITROAROMATIC COMPOUNDS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing 5,5'-(2,3,7,8-bis-(9H,10H-anthracene-9,10-diyl)pyrene-1,6-diyl)bis(2-dodecylthiophene), which includes reacting 1,6-dibromopyrene with 2-dodecyl-5-tributylstannyl thiophene by a Stille method to obtain a first intermediate product 1,6-bis(5-dodecylthiophen-2-yl)pyrene, bromation of the latter to obtain a second intermediate product 5,5'-(3,8-dibromopyrene-1,6-diyl) bis(2-dodecylthiophene), heating said product with

anthracene and sodium amide in an argon atmosphere.

EFFECT: novel method for synthesis of a derivative of hexane-substituted pyrene using a Stille cross-coupling reaction and highly reactive arine intermediates, which ultimately results in synthetic availability of derivatives of hexane-substituted pyrene, which can be used in scientific research laboratories, as well at home and in agriculture as a monomolecular optical sensor for detecting nitroaromatic compounds.

2 dwg, 1 tbl

Изобретение относится к области органического синтеза сенсорных материалов и касается гексазамещенного пирена, обладающего сенсорными свойствами и предназначенного для удаленного обнаружения присутствия нитроароматических соединений на поверхностях, в растворах неполярных растворителей и в воздухе, в сверхмалых концентрациях на основании изменения оптических свойств - тушения фотолюминесценции - означенного сенсора при контакте с молекулами нитроароматических соединений. Изобретение может быть использовано для синтеза сенсорных замещенных пиренов, которые могут найти применение в таможенных службах, силовых структурах (армия, полиция и т.д.), научно-исследовательских лабораториях, а также в быту и сельском хозяйстве.

Пирен сам по себе достаточно известен как мономолекулярный сенсор на п-дефицитные ароматические соединения, в том числе на нитроароматические производные. Хотя константы тушения фотолюминесценции Штерна-Фольмера у него удовлетворительные, он нашел ограниченное применение как сенсор взрывчатых веществ. Например, в растворенном состоянии, в составе полистирольных нановолокон (Ying Wang, Anthony La, Yu Ding, Yixin Liu, and Yu Lei Adv. Func. Mat. 2012 1, 1), мембрана из которых использовалась для визуального обнаружения скрытых в почве взрывчатых веществ и их паров. Пирен использовался как сенсор для непрямого обнаружения взрывчатых веществ и продуктов их разложения в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии (John V. Goodpaster and Victoria L. McGuffin Anal. Chem. 2001, 73, 2004-2011). В случае 2,4-динитротолуола константа тушения фотолюминесценции Штерна-Фольмера составила ($K_{sv}=386 \text{ M}^{-1}$).

В настоящее время способов получения 5,5'-(2,3,7,8-бис-(9H,10H-антрацен-9,10-диил)пирен-1,6-диил)бис(2-додецилтиофена) 1 (далее бисиптиценопиренилбистиофен) в мировой литературе не описано. Наиболее близким структурным аналогом соединения, получаемого по заявляемому способу синтеза, является 2,7-бис(5-гексилтиофен-2-ил)пирен (Yali Qiao, Jing Zhang, Wei Xua, Daoben Zhu Tetrahedron 2011 67 pp.3395-3405), использующийся в качестве полупроводникового элемента органических пленочных транзисторов. Однако не обнаружено использования данного вещества и подобных ему тиенильных производных пирена в качестве сенсора на нитроароматические соединения.

Имеются данные о возможности использования смешанных полимеров, включающих пентиптицен-ацетиленовые звенья для визуального определения 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) на воздухе (Thomas, S.W., III; Joly, G.D.; Swager, T.M. Chem. Rev. 2007, 107, 1339-1386; Yang, J.-S.; Swager, T.M. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 5321-5322; Yang, J.-S.; Swager, T.M. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 11864-11873). Также известен способ получения 1,4-диэтинилпроизводных пентиптицена 2 Приложение 1, рис 2 (Thomas, S.W., III; Joly, G.D.; Swager, T.M. Chem. Rev. 2007, 107, 1339-1386; Yang, J.-S.; Swager, T.M.J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 5321-5322; Yang, J.-S.; Swager, T.M.J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 11864-11873), которые являются отдаленными структурными аналогами 1.

Сущность изобретения составляет способ получения бисиптиценопиренилбистиофена 1 - мономолекулярного оптического сенсора для обнаружения нитроароматических соединений, включающий взаимодействие 1,6-дибромпирена с 2-додецил-5-трибутилстаннилтиофеном по методу Стилле, с получением первого полупродукта 1,6-бис(5-додецилтиофен-2-ил)пирена, бромирование последнего с получением второго полупродукта 5,5'-(3,8-дибромпирен-1,6-диил)бис(2-додецилтиофена), последующее его нагревание с антраценом и амидом натрия в атмосфере аргона. При подсчете практического выхода, считая на легкодоступный 1,6-дибромпирен, выход 1 составляет

до 32% (Приложение 1, рис.1).

В качестве сведений, подтверждающих возможность осуществления изобретения приводится синтез 5,5'-(2,3,7,8-бис-(9H,10H-антрацен-9,10-диил)пирен-1,6-диил)бис(2-додецилтиофена) (1):

5 Смесь 1,6-дибромпирена¹ (¹Kim J.-H., Lee S., Kang I.-H., Park M.-J., Hwang D.-H. Journal of polymer science, part A: Polymer Chemistry, 2012, 50, 3415-3424.) (500 мг, 1.39 ммоль), 5-додецил-2-трибутилстаннилтиофена (2.26 г, 4.17 ммоль), PdCl₂*2tpp (98 мг, 0.14 ммоль), трифенилфосфина (73 мг, 0.28 ммоль) и безводного толуола (25 мл) кипятят в атмосфере аргона в течение 72 ч. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток
10 очищают колоночной хроматографией (элюент - смесь петролейного эфира (40-70) и хлористого метилена (20:1), Rf=0.6. EI, m/z: 702 (100%). Выход 590 мг (0.84 ммоль, 60%). Промежуточный продукт без дополнительной очистки направляют на следующую стадию.

15 Промежуточный продукт (590 мг, 0.84 ммоль) растворяют в нитробензоле (25 мл), добавляют бром (0.1 мл, 1.93 ммоль) и перемешивают полученную смесь в течение 10 ч при 70°C. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом, сушат. EI, m/z: 860 (100%). Выход 650 мг (0.756 ммоль, 90%). Промежуточный продукт без дополнительной очистки
20 направляют на следующую стадию.

Смесь дибромопроизводного (650 мг, 0.756 ммоль), антрацена (1.35 г, 7.56 ммоль), амида натрия (90 мг, 2.27 ммоль) и толуола (50 мл) перемешивают при 110°C в течение 10 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, растворитель из фильтрата отгоняют при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией (смесь
25 петролейного эфира (40-70) и хлористого метилена (10:1), Rf=0.2. Выход 470 мг (0.45 ммоль, 60%). ЯМР ¹H (CDCl₃): 0.88 (т, 6H, ³J 7.2 Гц, CH₃), 1.17-1.49 (м, 36H, тиофен-CH₂CH₂(CH₂)₉), 1.90 (м, 4H, тиофен-CH₂CH₂), 3.05 (т, 4H, ³J 7.2 Гц, тиофен-CH₂), 5.84 (с, 2H, H-C(sp³)), 6.40 (с, 2H, H-C(sp³)), 6.98 (м, 10H, антраценил, H-4 (тиофен)), 7.05 (д,
30 2H, ³J 3.2 Гц, H-3 (тиофен)), 7.36 (м, 4H, антраценил), 7.48 (м, 4H, антраценил), 8.04 (д, 2H, ³J 9.6 Гц, пирен), 8.46 (д, 2H, ³J 9.6 Гц, пирен). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 27.23, 29.13, 29.28, 29.36, 29.41, 29.52, 29.71, 29.76, 30.40, 31.85, 31.91, 31.95, 49.90, 52.18, 121.60, 122.97, 123.80, 123.88, 124.15, 125.16, 125.28, 125.57, 125.87, 126.25, 128.46, 128.68, 136.51, 139.06, 143.06,
35 145.47, 146.07, 147.37. Рассчитано, %: C 86.48, H 7.45. C₇₆H₇₈S₂. Найдено, %: C 86.29, H 7.28.

Заявленное соединение представляет собой светло-желтое масло, растворимое в нитробензоле, бензоле, хлороформе, нерастворимое в метаноле и воде.

В качестве примера визуального обнаружения нитроароматических соединений с
40 использованием соединения, полученного по заявляемому способу синтеза, приводится изучение взаимодействия 1 с нитроароматическими соединениями, которое проводили в растворах сухого тетрагидрофурана в концентрациях сенсора (5-10)·10⁻⁶ М в зависимости от значения коэффициента абсорбции по данным УФ (A≤0.1).
45 Флуоресцентное титрование проводили, используя раствор нитроароматического соединения: 2,4-динитротолуол (ДНТ), 5·10⁻³ М. Критерием для оценки эффективности заявленных соединений и прототипа являлось значение константы Штерна-Фольмера (Stern-Volmer) - константы тушения, она же константа ассоциации полученного

комплекса соединения и нитроароматических соединений и выражаемой уравнением

$$I^0/I = 1 + K_{sv} \cdot [Q],$$

где I^0 , I - интенсивность флуоресценции до и после добавления нитроароматического соединения (тушитель); Q - концентрация нитроароматического соединения, моль/л;

K_{sv} - значение константы, (моль/л)⁻¹

Таблица 1

Значения констант тушения флуоресценции заявленного соединения 1 и пирена в линейном приближении, K_{sv}^a (моль/л)⁻¹

	K_{sv}^a, M^{-1}	K_{sv}^a, M^{-1}
	1	пирен
2,4-ДНТ	$1.263 \cdot 10^3$	$0.386 \cdot 10^3$

Результаты экспериментов показали высокую эффективность соединения, полученного по заявляемому методу, для визуального обнаружения нитроароматических соединений. Пирен обладает меньшей эффективностью в аналогичных условиях.

Формула изобретения

Способ получения 5,5'-(2,3,7,8-бис-(9Н,10Н-антрацен-9,10-диил)пирен-1,6-диил)бис(2-додецилтиофена) - мономолекулярного оптического сенсора для обнаружения нитроароматических соединений, включающий взаимодействие 1,6-дибромпирена с 2-додецил-5-трибутилстаннилтиофеном по методу Стилле с получением первого полупродукта 1,6-бис(5-додецилтиофен-2-ил)пирена, бромирование последнего с получением второго полупродукта 5,5'-(3,8-дибромпирен-1,6-диил)бис(2-додецилтиофена), последующее его нагревание с антраценом и амидом натрия в атмосфере аргона.

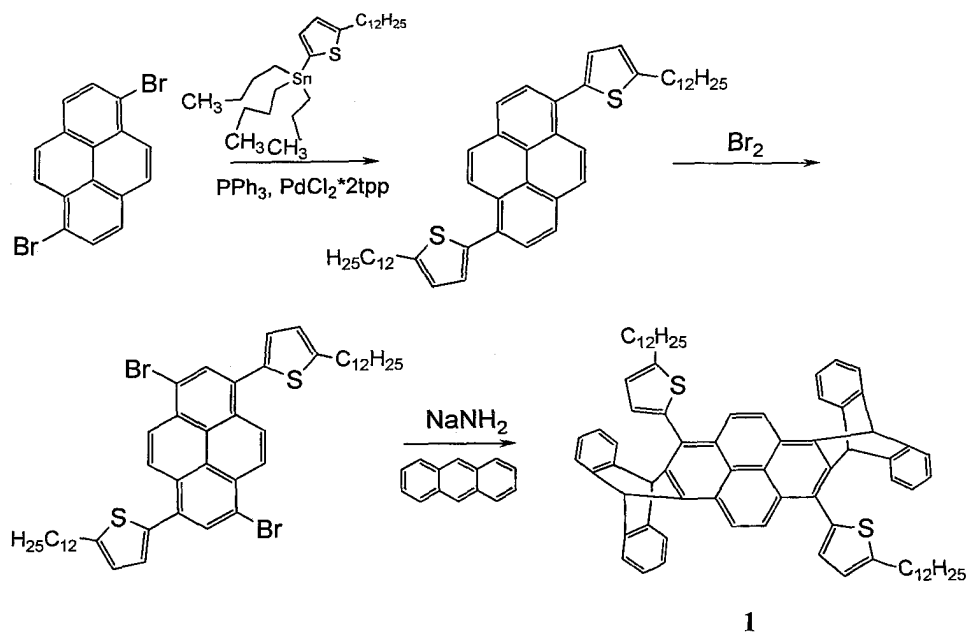
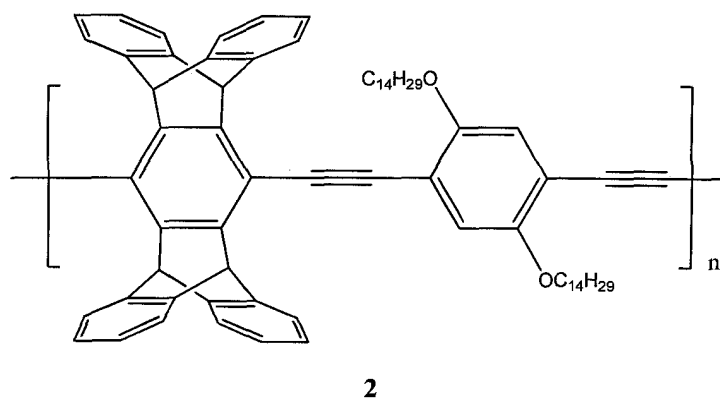


Схема синтеза биспиренопиренилбистиофена **1**

Рис. 1



Структура полимерного сенсора на нитроароматические производные

Рис.2